

天然产吡酮类化合物

杨雁宾

(云南省卫生干部进修学院)

吡酮 (Xanthone) 又称苯骈色原酮, 是一类黄色或无色的酚性化合物, 具有与黄酮类 (Flavonoids) 相似的颜色反应及色谱特性, 因此曾被归入黄酮类讨论, 但从其光谱特征看吡酮与黄酮是有区别的。

吡酮类在植物界的分布

吡酮类主要分布于龙胆科 (Gentianaceae)、藤黄科 (Guttiferae)、桑科 (Moraceae) 和远志科 (Polygalaceae)。但有一特殊例外: 芒果甙 (mangiferin-2-C- β -D-吡喃葡萄糖基-1, 3, 6, 7-四羟基吡酮) 不仅广布于被子植物的漆树科、藤黄科、豆科、山榄科、大风子科、百合科、鸢尾科、禾本科等, 而且在蕨类植物的水龙骨科 (Polypodiaceae) 中也有发现^[1]。

化学分类学的意义

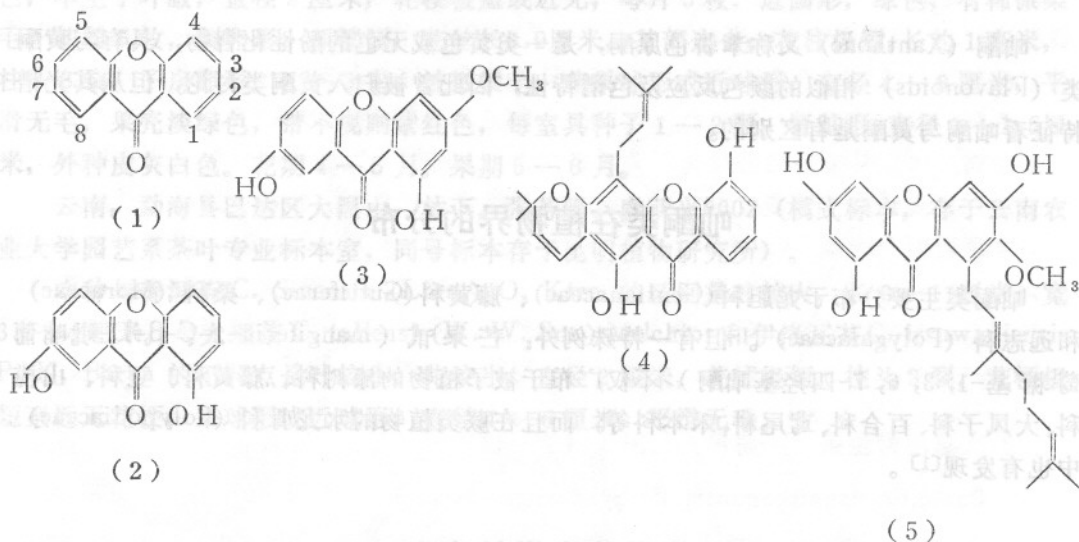
目前所知, 吡酮类除芒果素将要分开考虑以外, 仅从四或五个科分离到, 即龙胆科、藤黄科、金丝桃科、桑科和远志科; 这些科不应视为密切相关的^[1]。

而吡酮甙目前仅知存在于龙胆科中, 其化学分类的重要性也就只限于该科, 其在龙胆科中的分布情况 Hostettmann K. 等已有叙述^[3]。值得注意的是 1, 3, 7, 8 四氧代吡酮甙仅存在于龙胆属的 *Cyclostigma* 组 (包括五种植物: *Gentiana bavarica*, *G. favrati*, *G. nivalis*, *G. utriculosa*, *G. verna*), *Thylacites* 组 (包括四种植物: *Gentiana alpina*, *G. angustifolia*, *G. clussi*, *G. kochiana*) 及 *Crossopetalum* 组的缘毛龙胆 (*G. ciliata*) 中, 前两组植物对此类吡酮甙的分布显然相似, 从而证明它们之间有亲缘关系, 具有化学分类意义。再如龙胆属和獐牙菜属中, 发现有几个相同的甙, 证明这两属之间具有亲缘关系。

天然产吡酮化合物及吡酮甙

吡酮本身并不存在于植物体^[2], 自然界存在者为其衍生物。吡酮母核 (1) 有八个可被取代的位置, 简单的吡酮化合物多为羟基、甲氧基取代的化合物, 如优吡酮

(euxanthone) 为 1,7-二羟基呋酮 (2), 龙胆呋酮 (gentisin) 为 3-甲氧基-1,7-二羟基呋酮 (3); 由于含氧基团取代不同的位次, 将呋酮化合物分为不同的氧代类型, 如化合物 (2) 为 1,7 位二氧代类型呋酮, 化合物 (3) 为 1,3,7 三氧代类型呋酮。呋酮除含氧基取代外, 还有甲基取代, 异戊烯基 (isopentenyl) 取代, 如 Toxyloxanthone—A (4) 及牻牛儿基 (geranyl, $C_{10}H_{17}$) 取代, 如 rubraxanthone (5), 以及呋酮核与苯环、呋喃环等联合、两分子呋酮化合物结合等, 构成各种呋酮化合物。



呋酮化合物在植物中已发现者有 200 余种, 列于表 1。

呋酮甙^[3] 根据呋酮与糖部分的连接方式不同, 分为 C-糖甙和 O-糖甙两类:

C-糖甙为数不多, 有下列七种: (一) 芒果甙 (Mangiferin) (6), 1908 年从漆树科植物芒果 (*Mangifera indica* L.) 中首次发现, 以后相继发现于其他科, 其结构已如前述。 (二) 异芒果甙 (Isomangiferin) (7), 从百合科植物知母 (*Anemarrhena asphodeloides* Bunge) 分出, 为芒果甙的异构体, 结构为 4-C- β -D-吡喃葡萄糖基-1,3,6,7-四羟基呋酮。 (三) 高芒果甙 (Homomangiferin) (8), 从芒果树皮中分得, 结构为 2-C- β -D-吡喃葡萄糖基-3-甲氧基-1,6,7-三羟基呋酮。 (四) 2-C- β -D-吡喃葡萄糖基-1,3,5,6-四羟基呋酮 (9), 从对生穿心草 (*Canscora decussata* Schult.) 中分得。 (五) 鸢尾呋酮 (Irisxanthone) (10), 从鸢尾科德国鸢尾 (*Iris florentina* L.) 中分得, 其结构为 2-C- β -吡喃葡萄糖基-5-甲氧基-1,3,6-三羟基呋酮。 (六) 2-C- β -吡喃葡萄糖基-3,5,6-三甲氧基-1-羟基呋酮 (11), 从植物 *Hoppea dichotoma* 中分得。 (七) 2-C- β -吡喃葡萄糖基-3,5,6,7-四甲氧基-1-羟基呋酮 (12) 也是从 *H. dichotoma* 中分得。

表 1 天然产呔酮化合物

Table 1 Naturally Occurring Xanthone Compounds

名	Name	称	植 物	来 源	文 献
			Species		reference
(一) 一氧代呔酮					
2-OH	呔酮	mp 241℃	Kielmeyera speciosa		[29]
2-OCH ₃	" "		Mammea americana		[2]
3-OH	" "		Kielmeyera excelsa		[31]
4-OH	" "	mp 246℃	Mammea americana		[30]
(二) 二氧代呔酮					
1,2-O-CH ₂ -O	呔酮		Kielmeyera excelsa		[33]
1-OCH ₃ -2-OH	" "	mp 170℃	Kielmeyera speciosa		[29]
1,5-diOH	" "	mp 261℃	Mesua ferrea		[32]
1-OH-5-OCH ₃	" "		" "		[34]
1-OH-7-OCH ₃	" "	mp 128—129℃	" "		[32]
1,7-diOH (Euxanthone)	" "	mp 240℃	" "		[32]
2-OCH ₃ -3-OH	" "		Ochrocarpos odoratus		[20]
3-OH-4-OCH ₃	" "		Mesua ferrea		[34]
4-OH-8-OCH ₃	" "		Mammea africana		[35]
(三) 三氧代呔酮					
1-OCH ₃ -2,3-diOH	呔酮	mp 173℃	Kielmeyera speciosa		[29]
1-OH-2,3-diOCH ₃	" "	mp 133—134℃	Polygala arillata		[36]
1,2,3-tri OCH ₃	" "	mp 129—130℃	" "		[36]
1,2,-diOCH ₃ -3-OH	" "	mp 237℃	Kielmeyera speciosa		[29]
1-OCH ₃ -2,8-diOH	" "	mp 198℃	Calophyllum calaba		[37]
1,6-diOH-5-OCH ₃	" "	(Buchanaxanthone) mp 244℃	Garcinia buchananii		[38]
1,5,6-tri OH	" "	(Mesuaxanthone—B) mp 290℃	Mesua thwaitesii		[39]
1-OCH ₃ -3,5-diOH	" "	mp 354—355℃	Canscora decussata		[40]
1-OH-3,5-diOCH ₃	" "	mp 173℃	" "		[41]
1,5-diOH-3-OCH ₃	" "	(Mesuaxanthone—A) mp 273℃	Mesua ferrea		[32]
1,3,5-triOCH ₃	" "		Frasera albicaulis		[1]
1,3-diOCH ₃ -5-OH	" "	mp 264℃	Kielmeyera candidissima		[42]
1-OH-3,7-diOCH ₃	" "	mp 167℃	Gentiana lutea		[43]

(续表)

1, 7-diOH-3-OCH ₃	吡酮 (Gentisin) mp 270 °C	<i>Gentiana lutea</i>	[43]
1, 3-diOH-7-OCH ₃	" " (Gentisin. iso-) mp 241 °C	" "	[43]
1, 3, 7-tri OH	" " (Gentisein) mp 317 °C	" "	[43]
2-OCH ₃ -3, 4-diOH	" " mp 244 °C	<i>Kielmeyera corymbosa</i>	[2]
2, 4-di OCH ₃ -3OH	" " mp 225 °C	<i>Kielmeyera speciosa</i>	[29]
2, 3-di OCH ₃ -4OH	" " mp 218 °C	<i>Kielmeyera coriacea</i>	[2]
1, 3, 7-tri OCH ₃	" " mp 174 °C	<i>Gentiana lutea</i>	[43]
1-OH-3, 7-diOCH ₃	" " mp 168—170 °C	<i>Macroparpaea glabra</i>	[44]
1-OH-2, 3-O-CH ₂ -O	" " mp 203—204 °C	<i>Polygala arillata</i>	[36]
1-OCH ₃ -2, 3-O-CH ₂ -O	" " mp 161—163 °C	" "	[36]
2, 3-O-CH ₂ -O-4-OH	" " mp 299 °C	<i>Kielmeyera speciosa</i>	[29]
2, 3-O-CH ₂ -O-4-OCH ₃	" " mp 234—236 °C	<i>Kielmeyera coriacea</i>	[2]
1, 8-diOCH ₃ -2-OH	" "	<i>Calophyllum calaba</i>	[37]
1OH-3, 6-diOCH ₃	" "	<i>Pertusaria sulphurata</i>	[45]
1OH-6, 7-diOCH ₃	" "	<i>Calophyllum ramiflorum</i>	[46]
1, 3-diOH-5-OCH ₃	" "	<i>Calophyllum brasiliense</i>	[2]
1, 7-diOH-8-OCH ₃	" "	<i>Kielmeyera excelsa</i>	[2]
1-OH-7, 8-diOCH ₃	" "	<i>Kielmeyera petiolaris</i>	[2]
2, 3, 4-tri OH	" "	<i>Ocharocarpos odoratus</i>	[20]
(四) 四氧代吡酮			
1, 3, 5-triOH-2-OCH ₃	吡酮	<i>Calophyllum bracteatum</i>	[37]
1-OH-2, 3, 5-triOCH ₃	" " mp 188 °C	<i>Frasera albicaulis</i>	[47]
1, 5-diOH, 2, 3-diOCH ₃	" " mp 254—255 °C	<i>Calophyllum thwaitesii</i>	[48]
2-OH, -1, 3, 7-triOCH ₃	" " mp 192 °C	<i>Frasera albicaulis</i>	[47]
1, 2, 3, 7-tetraOCH ₃	" " mp 135—136 °C	<i>Polygala tenuifolia</i>	[49]
1-OH-2, 3, 7-triOCH ₃	" " mp 177 °C	<i>Frasera caroliniensis</i>	[50]
1, 2, 8-triOH-3-OCH ₃	" " mp 278—280 °C	<i>Gentiana bellidifolia</i>	[51]
1-OH-2, 3, 8-triOCH ₃	" " mp 171—173 °C	<i>Kielmeyera candidissima</i>	[42]
1, 2-diOCH ₃ -3, 8-diOH	" " mp 169 °C	<i>Calophyllum trapezifolium</i>	[52]
1, 2, 3, 8-tetraOCH ₃	" " mp 199—201 °C	<i>Kielmeyera candidissima</i>	[42]
1, 3-diOH-2, 8-diOCH ₃	" " mp 313—317 °C	" " " "	[42]
1, 8-diOH-2, 6-diOCH ₃	" " mp 191 °C	<i>Swertia chirata</i>	[54]
1, 2, 6-triOCH ₃ -8-OH	" " mp 159—160 °C	<i>Macroparpaea glabra</i>	[44]
1, 5-diOH-3, 4-diOCH ₃	" " mp 271—274 °C	<i>Tovomita pyrifolium</i>	[53]
1-OH-3, 4, 5-triOCH ₃	" " mp 199—201 °C	<i>Frasera albicaulis</i>	[50]
1, 3, -diOH-4, 5-diOCH ₃	" " mp 274—275 °C	<i>Frasera caroliniensis</i>	[47]

(续表)

1, 3, 4, 5-tetraOCH ₃	吡酮	pm	176—177℃	<i>Frasera albicaulis</i>	[50]
1-OH-3, 4, 7-triOCH ₃	" "	mp	182—184℃	" "	[50]
1, 3, 4, 7-tetraOCH ₃	" "	mp	186—188℃	" "	[50]
1, 3-diOH-4, 7-diOCH ₃	" "	mp	244—246℃	" "	[50]
1, 3-diOH-4, 8-diOCH ₃	" "	mp	260℃	<i>Swertia</i> spp.	[55]
1, 4, 8-triOH-3-OCH ₃	" "	mp	269—271℃	<i>Gentiana bellidifolia</i>	[51]
1, 5, 6-triOCH ₃ -3-OH	" "			<i>Kielmeyera rupestris</i>	[16]
1, 3-diOH-5, 6-diOCH ₃	" "			<i>Canscora decussata</i>	[57]
1, 3, 5, 6-tetraOH	" "			<i>Chlorophora tinctoria</i>	[2]
1, 3, 6-triOH-5-OCH ₃	" "	mp	290—291℃	<i>Canscora decussata</i>	[58]
1, 6-diOH-3, 5-diOCH ₃	" "	mp	192—193℃	" "	[58]
1, 3, 5-triOH-6-OCH ₃	" "	mp	286℃	" "	[59]
1-OH-3, 5, 6-triOCH ₃	" "	mp	179—181℃	" "	[58]
1, 3, 5, 6-tetraOCH ₃	" "	mp	143℃	<i>Kielmeyera rupestris</i>	[60]
1, 5, 8-triOH-3-OCH ₃	" "	(Bellidifolin)	mp 271℃	<i>Swertia chirata</i>	[25]
1, 3, 8-triOH-5-OCH ₃	" "	mp	263—265℃	" "	[25]
1, 3, 5, 8-tetraOH	" "	(Bellidifolin, des-CH ₃ -)	mp 316℃	" "	[25]
1-OH-3, 5, 8-triOCH ₃	" "	mp	205℃	" "	[25]
1, 8-diOH-3, 5-diOCH ₃	" "	(Swerschirin)	mp 185—186℃	" "	[25]
1, 7-diOH-3, 6-diOCH ₃	" "	mp	268—269℃	<i>Calophyllum inophyllum</i>	[61]
1, 3, 6-triOH-7-OCH ₃	" "	(Athyriol)	mp 300℃	<i>Athyrium mesosorum</i>	[62]
1, 3, 7-triOH-6-OCH ₃	" "	(Isoathyriol)	mp 325℃	" "	[62]
1-OH, 3, 7-diOCH ₃ -6-Acetoxy	" "	mp	210—211℃	<i>Lawsonia inermis</i>	[63]
1, 3, 6, 7-tetraOH	" "	(Norathyriol)	mp>320℃	"Osage orange"	[64]
1, 3, 8-triOH-7-OCH ₃	" "	mp	299℃	<i>Kielmeyera speciosa</i>	[29]
1, 7-diOCH ₃ -3, 8-diOH	" "	mp	239℃	<i>Gentiana kochiana</i>	[13]
1, 7-diOH-3, 8-diOCH ₃	" "	mp	194℃	" "	[13]
1, 6-diOH-2, 8-diOCH ₃	" "	mp	162—166℃	" "	[13]
1-OH-3, 7, 8-triOCH ₃	" "	mp	151℃	<i>Anthocleista vogelii</i>	[65]
1, 2, 6-triOCH ₃ -8-OH	" "			<i>Gentiana kochiana</i>	[13]
1, 2, 6, 8-tetraOCH ₃	" "			" "	[13]
1-AcO-2, 6, 8-triOCH ₃	" "	mp	204—206℃	"Aiguilles incolores"	[13]
1-AcO-3, 7, 8-triOCH ₃	" "	mp	165—166℃	<i>Anthocleista vogelii</i>	[65]
1-OH-2, 6, 8-triOCH ₃	" "	(Decussatin)	mp 150℃	<i>Swertia decussata</i>	[66]
1, 7, 8-triOH-3-OCH ₃	" "	(Gentiakochianine)	mp 226—227℃	<i>Gentiana kochiana</i>	[13]
1, 8-diOH-3, 7-diOCH ₃	" "	mp	191℃	<i>Canscora decussata</i>	[59]

(续表)

(续前)

1, 7-diOH-3, 8-diOCH ₃	吡酮	mp 191—192℃	"Aiguilles jaunes"	[65]
1, 4-diOH-3, 7-diOCH ₃	" "		Frasera albicaulis	[1]
1, 5, 6-triOH-3-OCH ₃	" "	mp 270—272℃	Canscora decussata	[67]
1, 2, 6, 8-tetraOH	" "	(Swertianin, nor-) mp 335℃	Swertia japonica	[11]
1, 2-diOH-6, 8-diOCH ₃	" "	(Swertinin) mp 217℃	Swertia decussata	[69]
1, 8-diOH-3, 7-diOCH ₃	" "	(Swertianin, CH ₃ -) mp 190℃	Anthocleista vogelii	[65]
1, 3, 5, 8, -tetraOCH ₃	" "		Gentiana campestris	[70]
1-OH-4, 6, 8-triOCH ₃	" "	mp 215—216℃	Swertia bimaculata	[5]
1, 4-diOH-5, 6-diOCH ₃	" "	mp 226—228℃	Mesua ferrea	[68]
1, 6-diOH-5, 7-diOCH ₃	" "		Caraipa densiflora	[71]
1, 5-diOH-6, 7-diOCH ₃	" "	mp 249—251℃	" "	[72]
1, 6-diOH-7, 8-O-CH ₂ -O	" "	mp 318—320℃	" "	[72]
1, 3, 7, 8-tetraOH	" "		Swertia purpurascens	[73]
1, 3, 5, 7-tetraOH	" "		Garcinia pedunculata	[74]
1, 3, 5-triOCH ₃ -8OH	" "		Gentiana campestris	[70]
1, 3-diOH-6, 7-diOCH ₃	" "		Lawsonia inermis	[75]
1-OH-3, 6-diAcO-7-OCH ₃	" "		" "	[75]
1-OH-3, 7-diOCH ₃ -6-AcO	" "		" "	[63]
1, 3, 5-triOH-8-OCH ₃	" "	(Swertianol)	Swertia japonica	[2]
1, 3-diOCH ₃ -7, 8-diOH	" "		Swertia decussata	[2]
1-OCH ₃ -3, 5, 6-triOH	" "		Calophyllum sclerophyllum	[2]
(五) 五氧代吡酮				
1-OH-3, 5, 7, 8-tetra OCH ₃	吡酮		Swertia purpurascens	[76]
1, 2, 3, 5, 8-Penta OCH ₃	" "		Frasera carolinensis	[1]
1, 2, 3, 4, 5-Penta OCH ₃	" "	mp 145℃	" "	[47]
1-OH-2, 3, 4, 5-tetraOCH ₃	" "	mp 155—156℃	" "	[5]
1, 2-diOH-3, 4, 7triOCH ₃	" "	mp 234—236℃	Swertia bimaculata	[5]
1, 2, 3, 4-tetraOCH ₃ -7-OH	" "	mp 197—198℃	Polygala macradenia	[77]
1-OH-2, 3, 4, 7-tetraOCH ₃	" "	mp 119℃	Frasera albicaulis	[22]
1, 3, 4, 7-tetraOCH ₃ -2-OH	" "	mp 145℃	" "	[22]
1, 4-diOH-2, 3, 7-triOCH ₃	" "	mp 160—161℃	Swertia bimaculata	[5]
1, 2, 3, 4, 7-pentaOCH ₃	" "	(Polygalaxanthone-B) mp 121℃	Frasera albicaulis	[54]
1, 8-diOH-2, 3, 7-triOCH ₃	" "	mp 195—198℃	Calophyllum bracteatum	[37]
1, 3, 6, 7, 8-pentaOH	" "		Canscora decussata	[59]
1, 3, 8-triOH-6, 7-diOCH ₃	" "	mp 290℃	" "	[41]
1, 8-diOH-3, 6, 7-triOCH ₃	" "	mp 241℃	" "	[41]

(续表)

1-OH-3, 6, 7, 8-tetraOCH ₃	呋酮	mp 171℃	Canscora decussata	[41]
1, 3, 8-triOH-4, 5-triOCH ₃	" "	(Corymbiferin) mp 268℃	Gentiana corymbifera	[51]
1, 3-diOH-4, 5, 8-triOCH ₃	" "	mp 210—212℃	Swertia bimaculata	[5]
1, 3, 8-triOH-4, 7-diOCH ₃	" "	mp 220℃	Gentiana bellidifolia	[51]
1, 7-diOH-3, 5, 6-triOCH ₃	" "		Canscora decussata	[57]
1, 7-diOH-2, 3, 6-triOCH ₃	" "	mp 240—243	" "	[79]
1-OCH ₃ -2, 3:6, 7-bis-O-CH ₂ -O	" "	mp 251℃	Polygala macradenia	[77]
1, 3, 6, 7, 8-penta-OCH ₃	" "		Canscora decussata	[54]
1, 2, 4-triOCH ₃ -5, 6-O-CH ₂ -O	" "	(Polygalaxanthone-A)	Polygala paenea	[2]
1, 2, 3-triOCH ₃ -7, 8-O-CH ₂ -O	" "		Polygala spectabilis	[80]
1, 3-diOCH ₃ -2-OH-7, 8-O-CH ₂ -O	" "		" "	[80]
1, 2, 3, 7, 8-pentaOCH ₃	" "		" "	[80]
1, 2, 3-triOCH ₃ -6, 7-O-CH ₂ -O	" "	mp 177℃	Polygala macradenia	[77]
1, 8-diOH-3, 5, 7-triOCH ₃	" "		Calophyllum bracteatum	[37]
1, 3, 7-triOH-5, 6-diOCH ₃	" "		Canscora decussata	[79]
1-OH-3, 5, 6, 7-tetraOCH ₃	" "		" "	[79]
1, 2, 5, 6-tetraOCH ₃ -8-OH	" "		Swertia purpurascens	[73]
1, 6, 7-triOH-3, 5-diOCH ₃	" "		Canscora decussata	[79]
1-OH-3, 4, 7, 8-tetraOCH ₃	" "		Swertia lawii	[54]
1, 2-diOCH ₃ -3, 6, 8-triOH	" "		mesua ferrea	[34]
1, 2, 8-triOCH ₃ -3, 6-diOH	" "		" "	[34]
1, 2, 3, 7-tetraOCH ₃ -6-OH	" "		Polygala tenuifolia	[48]
1, 2, 3, 6, 7-pentaOCH ₃	" "		" "	[48]
(六) 六氧代呋酮				
1, 2, 3, 4, 6, 7-hexa OCH ₃	" "		Polygala macradenia	[77]
1, 3, 5, 6, 7, 8-hexa OCH ₃	" "		Canscora decussata	[81]
其他类型呋酮				
Sterigmatocystin			Aspergillus vericolor	[96]
Sterigmatocystin-H ₂			" "	[97]
Sterigmatocystin-H ₂ -des-CH ₃			" "	[97]
Variecoxanthone A			" "	[89]
" B			" "	[89]
" C			" "	[89]
Guanandin		mp 213℃	Calophyllum scriblitifolium	[94]
Guanandin, oxy-			" "	[94]
Guanandin, dihydro- oxy-			" "	[94]

(续表)

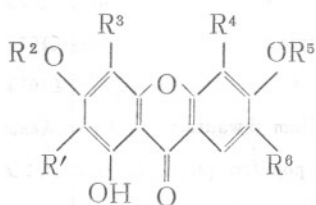
Guanandin, dehydro- cyclo-	mp 168℃	Calophyllum scriblitifolium	[93]
Guanandin, iso-	mp 175℃	Calophyllum brasiliense	[93]
Scriblitifolic acid	mp 165℃	Calophyllum scriblitifolium	[95]
Celebixanthone	mp 220℃	Cratoxylon celebicum	[91]
Ugaxanthone		Symphonia globulifera	[92]
Ugaxanthone, iso-		Calophyllum inophyllum	[2]
Mbarraxanthone		Symphonia globulifera	[92]
Mbarraxanthone, iso-		Calophyllum scriblitifolium	[2]
Xanthone, 2-(3,3-DMA)-1,3,5-tri-OH-		Calophyllum thwaitesii	[48]
Deisopentenylhydroarugosin	mp 189—191℃	Aspergillus rugulosus	[83]
Morellin		Garcinia morella	[2]
Morellic acid	mp 240℃	" "	[90]
Morellic acid, iso	mp 272℃	" "	[90]
Gambogic acid		Garcinia hanburyi	[2]
Mangostin	mp 181℃	Garcinia mangostana	[84]
Mangostin, β-	mp 175℃	" "	[85]
Mangostin, γ-	mp 207℃	" "	[86][87]
Gartanin	mp 167℃	" "	[88]
8-Desoxygartanin	mp 165℃	" "	[82]
Rubraxanthone		Garcinia rubra	[1]
Cowaxanthone		Garcinia cowa	[1]
Cowanin		" "	[1]
Cowanol		" "	[1]
Toxyloxanthone-D	mp 250—52℃	Maclura pomifera	[82]
Anhydroarugosin	mp 134℃	Aspergillus rugulosus	[83]
2-(3-methylbut-2-enyl)-1-hydroxy 3,5,6-trimethoxyxanthone		Calophyllum ramiflorum	[46]
1OH-6-Me-8-CH ₂ OH xanthone		Cyathus intermedius	[122]
Griseoxanthone-C	mp 255℃	Penicillium patulum	[112]
Ravenelin	mp 268℃	Helminthosporium ravenalii	[113]
Lichexanthone	mp 190℃	Palmeria formosana	[114]
Lichexanthone, nor-	mp 273℃	Penicillium patulum	[27]
Cassiollin		Cassia occidentalis	[108]
1-OH-3,6-diOCH ₃ -8CH ₃ - Xanthone		Pertusaria species	[102]
Jacareubin	mp 257℃	Calophyllum brasiliense	[103]
Jacareubin, 6-des-OH-	mp 213℃	Calophyllum inophyllum	[2]
Osajaxanthone	mp 248℃	Maclura pomifera	[2]

(续表)

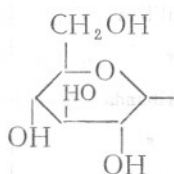
Macluraxanthone	mp 181℃	Maclura pomifera	[104]
Tovoxanthone	mp 226℃	Tovomita choisyana	[105]
Lorostemin	mp 258—259℃	Lorostemon coelhoi	[106]
Toxyloxanthone-A	mp 165—6℃	Maclura pomifera	[82]
Toxyloxanthone-B	mp 300℃	" "	[82]
10-O-methylmacluraxanthone		Kayaea stylosa	[107]
Kayeaxanthone		" "	[107]
Thwaitesixanthone		Calophyllum thwaitesii	[48]
Alvaxanthone		Maclura pomifera	[1]
Calabaxanthone		Calophyllum calaba	[37]
Cudraniaxanthone	mp 308℃	Cudrania javanensis	[56]
Globuxanthone	mp 162℃	Symphonia globulifera	[100]
Symphoxanthone	mp 223℃	" "	[100]
4-(1,1-dimethylallyl)-1,3,6,7-tetra hydroxy -xanthone		Allanblackia floribunda	[101]
4',5'-dihydro-1,6,7-trihydroxy-4',4',5'-trimethylfurano(2'3':3,4)-xanthone		" "	[101]
Toxyloxanthone-C	mp 290—91℃	Maclura pomifera	[82]
Cassiaxanthone	mp 330℃	Cassia reticulata	[99]
Kielcorin	mp 250—251℃	Kielmeyera coriacea	[23](b)
Cadensin A	mp 264—267℃	Caraipa densiflora	[23](b)
Cadensin B	mp 236—238℃	" "	[23](b)
Guayin	mp 277—278℃	Tabebuia guayacan	[98]
Secalonic acid A [α] - 73°	mp 260℃	Argot	[119]
Secalonic acid B	mp 255℃	"	[119]
Secalonic acid C	mp 160℃	"	[119]
Secalonic acid D [α] + 82°	mp 254℃	Penicillium oxalicum	[119]
Ergochrome AD		Argot	[121]
Ergochrome BD		"	[121]
Ergochrome CD		"	[121]
Ergochrome DD		"	[121]
Ergochrysin-A	mp 198℃	"	[119]
Ergochrysin-B	mp 197℃	"	[120]
Ergoflavin	mp > 360℃	"	[120]
Thiophanic acid	mp 243℃	Hypogymnia enteromorpha	[116]
Arthothelin	mp 276℃	Arthothelium pacificum	[117]
2,4-dichloro-1,3-diOH-6-OMe xanthone		Pertusaria sulphurata	[118]
2-Chloro-1,3-diOH-6-OMe xanthone		" "	[118]

(续表)

4-Chloro-1,3-diOH-6-OMe xanthone	" "	[118]
2-Chloro-1-OH-3,6-diOMe-8-Me xanthone	" "	[118]
1,8-diOH-3,5-diurethoxy- xanthone	Lomothogonium carinthiacum	[115]

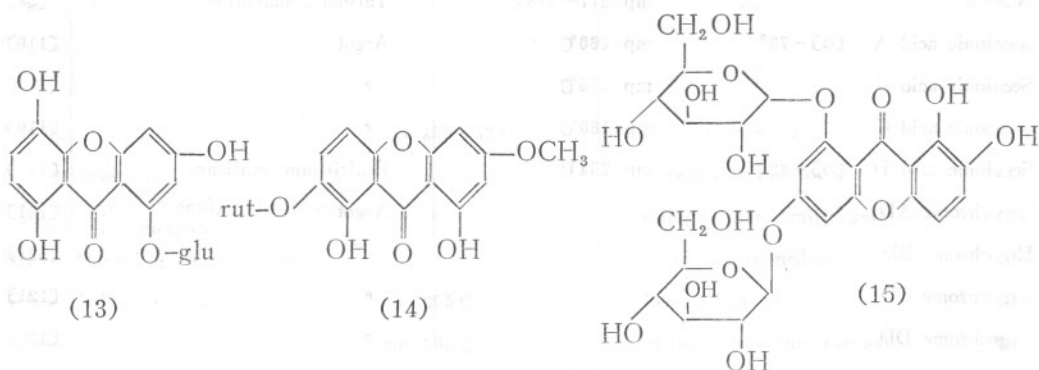


Glu = Glucosyl 葡萄糖基



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
(6)	-Glu	H	H	H	H	OH
(7)	H	H	-Glu	H	H	OH
(8)	-Glu	CH ₃	H	H	H	OH
(9)	-Glu	H	H	OH	H	H
(10)	-Glu	H	H	OCH ₃	H	H
(11)	-Glu	CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H
(12)	-Glu	CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	OCH ₃

O-糖甙有单糖甙、双糖甙及二糖基甙等，如：1-葡萄糖基-3,5,8-三羟基呋酮 (swertianolin) (13) 为单糖甙；7-芸香糖基-3-甲氧基-1,8-二羟基呋酮 (14)，为双糖甙；6,8-二β-D-葡萄糖基-1,2二羟基呋酮(15)^[4]，为二糖基甙。天然产呋酮O-糖甙有40余种，列于表2。



提取分离

含呋酮的植物原料先用石油醚、乙醇抽提；石油醚抽提物上硅胶柱层析，以等级极性溶剂：石油醚、石油醚-苯、苯、苯-氯仿、氯仿洗脱，可得游离呋酮化合物。乙醇提取物用4%醋酸水液搅溶而得混悬液，室温静置过夜，分去沉淀物，然后依次用乙醚、醋酸乙酯萃取，乙醚萃取物上硅胶柱层析，以苯、氯仿洗脱，可得游离呋酮化合物；醋

表2 天然产吡酮O-糖甙

Table 2 Naturally Occurring Xanthone-O-glycosides

	氧代类型					植物来源	文献
三氧代吡喃甙	1 OCH ₃ O-Glu	3 O-rut OH	5 OH OCH ₃	mp 252—255℃		Canscora decussata "	[40] [133]
	1 OH O-Glu	3 O-prim OH	7 OCH ₃ OH	mp 266℃		Gentiana lutea Swertia angustifolia	[123] [134]
	1 O-Glu	3 OCH ₃	8 OH			" "	[134]
四氧代吡喃甙	1 OH O-Glu OH	2 OH OCH ₃ O-rut	6 O-Glu OCH ₃ OCH ₃	8 O-Glu OCH ₃ OH		Swertia perennis Gentiana ciliata Gentiana bavarica	[132] [135] [127]
	1 O-Glu O-Glyc OH	3 OH OH O-Glu	4 OCH ₃ OCH ₃ OCH ₃	5 OCH ₃ OCH ₃ OCH ₃	mp 269—274℃ mp 264—266℃	Gentiana acculis " "	[124] [5] [124]
	1 O-Glu O-Glu O-Glu OH OH	3 OH OCH ₃ OCH ₃ OH OCH ₃	5 OH OH OCH ₃ OH OH	8 OH OH OH O-Glu O-Glu		Swertia purpurascens Gentiana acculis Gentiana campestris " Swertia perennis	[125] [125] [5] [70] [70]
	1 O-Glu OCH ₃ OCH ₃ O-Glu OH O-Glu O-prim O-prim OH OH OH O-prim O-prim OH OH OH O-prim O-prim OH OCH ₃ O-prim	3 OCH ₃ OH O-Glu OCH ₃ OH OCH ₃ OH OH OH OCH ₃ OH OCH ₃ O-prim O-prim OH OCH ₃ O-prim O-prim OH OCH ₃ O-prim	7 OH OCH ₃ OCH ₃ OH O-prim OH OH OH OH O-prim OH OH OH OH OH OH OH OH OH OH OH	8 OCH ₃ O-prim OH OH OH OH OH OH OH OH OH OH OH OH OH OH OH OH OH OH OH		Gentiana ciliata " " " " " Swertia dilatata Gentiana bavarica " " " " Gentiana verna Gentiana alpina Swertia perennis Gentiana nivalis Gentiana angustifolia " Gentiana luta	[135] [135] [135] [135] [135] [126] [126] [126] [127] [127] [128] [129] [130] [126] [129] [129] [129]
	1 O-Glyc	2 OCH ₃	3 OCH ₃	4 OH	7 OCH ₃	Swertia bimaculata	[5]
	1 O-Glu O-Glu	3 OH OH	4 OCH ₃ OH	5 OCH ₃ OH	8 OH OH	Gentiana campestris Swertia angustifolia	[131] [134]
	1 OH OH OH	2 O-Glu O-Glu O-Glu	3 OH OH OH	6 OH O-Glu OH	7 O-Glu OH OH	Gentiana asclepiadea " Iris ensata	[136] " [137]
	1 O-Glu	3 OH	4 OH	7 OH	8 OH	Swertia angustifolia	[134]
	1 OH OH	3 OCH ₃ OCH ₃	5 OCH ₃ OH	6 OH OH	7 O-Glu O-Glu	Canscora decussata Hoppea dichotoma	[14] [14]
					mp 238—240℃		
五氧代吡喃甙	1 O-Glyc	2 OCH ₃	3 OCH ₃	4 OH	7 OCH ₃	Swertia bimaculata	[5]
	1 O-Glu O-Glu	3 OH OH	4 OCH ₃ OH	5 OCH ₃ OH	8 OH OH	Gentiana campestris Swertia angustifolia	[131] [134]
	1 OH OH OH	2 O-Glu O-Glu O-Glu	3 OH OH OH	6 OH O-Glu OH	7 O-Glu OH OH	Gentiana asclepiadea " Iris ensata	[136] " [137]
	1 O-Glu	3 OH	4 OH	7 OH	8 OH	Swertia angustifolia	[134]
	1 OH OH	3 OCH ₃ OCH ₃	5 OCH ₃ OH	6 OH OH	7 O-Glu O-Glu	Canscora decussata Hoppea dichotoma	[14] [14]
					mp 238—240℃		

Glu, 葡萄糖基 prim, 樱草糖基 glyc, 未鉴定的糖基 rut, 芸香糖基 Ac, 乙酰基

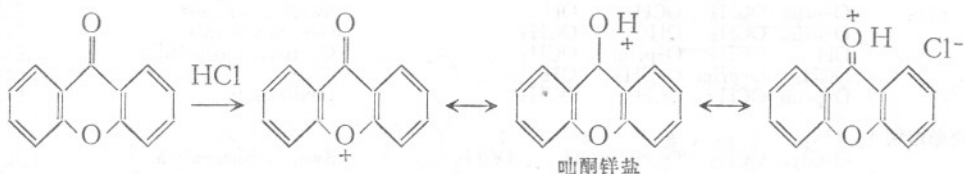
酸乙酯萃取物上聚酰胺柱层析,用水洗脱至中性,再用甲醇洗脱,可得吡酮C-糖甙^[6]。以上分离法,可将石油醚以正己烷代之,其正己烷抽提物上硅胶柱层析,用正己烷、正己烷-苯、苯、苯-醋酸乙酯、醋酸乙酯洗脱,可得游离吡酮化合物^[6]。也可采用下述步骤分离,原料用乙醇提取,抽提物为软羔状,用石油醚多次搅溶萃取,得石油醚萃取液;经萃取后之稠羔状物以3%醋酸水溶解,将不溶物滤除,酸水液依次用乙醚、正丁醇萃取,石油醚、乙醚、正丁醇萃取液回收溶剂,分别上硅胶柱,前两者以石油醚、石油醚-苯、苯、苯-氯仿、氯仿洗脱,可得游离吡酮化合物;正丁醇部分以氯仿、氯仿-甲醇洗脱可得吡酮O-糖甙^[7]。若仅为提取吡酮甙,则可用甲醇从植物原料提取,提取物上聚酰胺柱,进行层析,用50%含水甲醇,逐渐增大甲醇含量,进行洗脱,所得物再通过羟丙基化葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20)则可得纯品。在柱层及溶剂划分分离均有困难时,可用硅胶制备薄层,以醋酸乙酯-甲醇-水(21:4:3)展开切取,继以溶剂溶出结晶。

吡酮化合物用薄层层析检定时,常用之吸附剂及展开剂如下,硅胶:氯仿-甲醇(4~9:1);吡啶-水-醋酸乙酯-甲醇(12:10:80:5);醋酸乙酯-甲醇-水(21:4:3);氯仿-醋酸(4:1);氯仿-苯(7:3);氯仿-醋酸乙酯(按不同比例)。聚酰胺:甲醇-水(9:1)。纤维素:醋酸(5~30%)。展开后之薄层板可在紫外线灯下检测,若须显色,则可用5%磷钼酸乙醇液,5%氢氧化钾甲醇液。

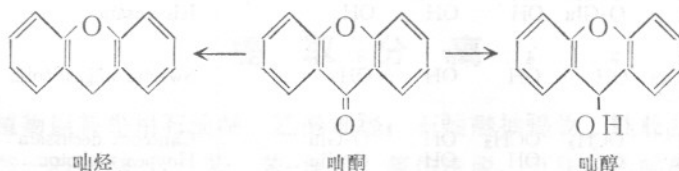
结构测定

化学方法

1. 吡酮类与黄酮类有相似性质,可与盐酸-镁粉反应生成锌盐,其与-盐酸镁粉反应可能显橙黄色,与盐酸-锌粉反应显桃红色^[8]。

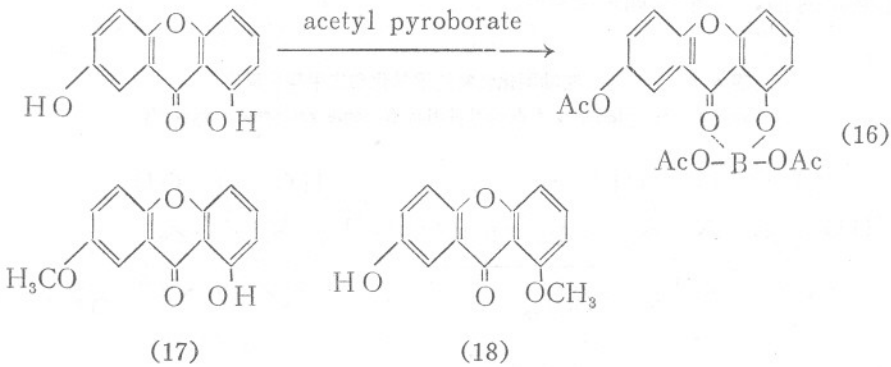


2. 吡酮中的羰基,极难生成肟及其类似物,而较易与格氏试剂(Grignard reagent)相作用,因而可用以证实羰基的存在,吡酮的羰基可用锌或氢化锂铝还原生成吡醇(Xanthidrol)或吡烃(Xanthene)。



3. 1-羟基吡酮类^[9],在加入三氯化铁溶液时,产生绿色反应;其1位羟基能抗拒温和的甲基化;与乙酰焦硼酸(acetyl pyroborate)作用生成亮色的二酞酰硼酸化物

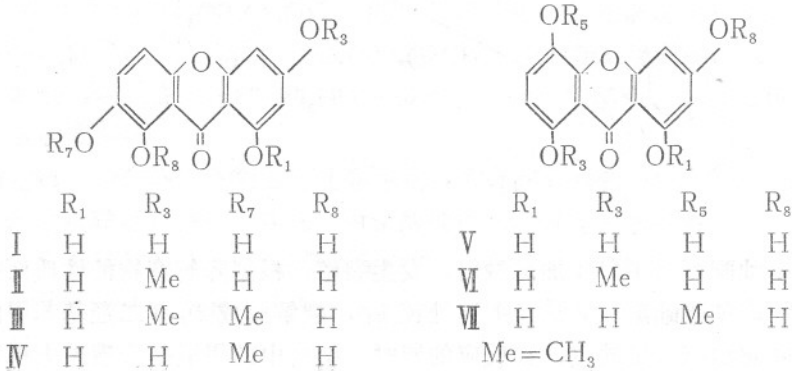
(diacetoborate) (16)，此复合物易水解，水解后即可得部分乙酰化的羟基吡酮类，此种羟基吡酮可行选择性甲基化。例如：优吡酮（2）直接甲基化可得 1-羟基 7-甲氧基吡酮（17）；将化合物（16）水解得 1-羟基 7-乙酰基吡酮，继行甲基化可得 1-甲氧基 7-乙酰基吡酮，然后再水解之，可得异构物 7-羟基 1-甲氧基吡酮（18）。



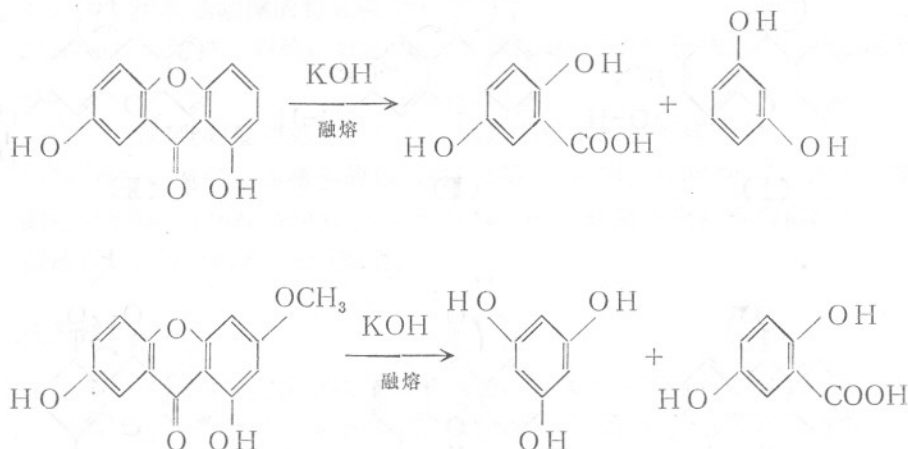
4. 在吡酮的羟基取代物中，羟基所在的位置，有一些颜色反应来测定，邻位和对位二酚(ortho-and para- Diphenol)采用醋酸铅、钼酸铵、钴试剂(Cobalt reagent)^[10]及杜伦 (Tollens) 试剂等^[11]。举例于表 3。

表 3
Xanthone's (ortho- and para-diphenol) colour reaction

化 合 物	醋 酸 铅	钼 酸 铵	钴 试 剂	杜 伦 试 剂
I	橙色沉淀	暗棕色沉淀	暗棕色沉淀	(+)
II	橙色沉淀	暗棕色沉淀	暗棕色沉淀	(+)
III	黄 (-)	(-)	(-)	(-)
IV	黄 (-)	(-)	(-)	(-)
V	黄 (-)	(-)	暗棕色沉淀	(+)
VI	黄 (-)	(-)	暗棕色沉淀	(+)
VII	黄 (-)	(-)	(-)	(-)



龙胆呋酮 (3) 的碱融裂解。



7. 呋酮甙的鉴定, 首先以酸水解, O-糖甙可水解, C-糖甙则不被水解; O-糖甙若又可被杏仁酶水解, 则可认为是 β -型糖甙^[14]; 在酸水解时也可选择适当方法使双糖分级水解, 以识别该双糖由何种单糖组成; 关于判断糖部分以第几位碳上羟基与甙元连接, 可先行将甙全甲基化, 而后水解得甲基糖, 甲基糖上游离羟基所在即所求位置。

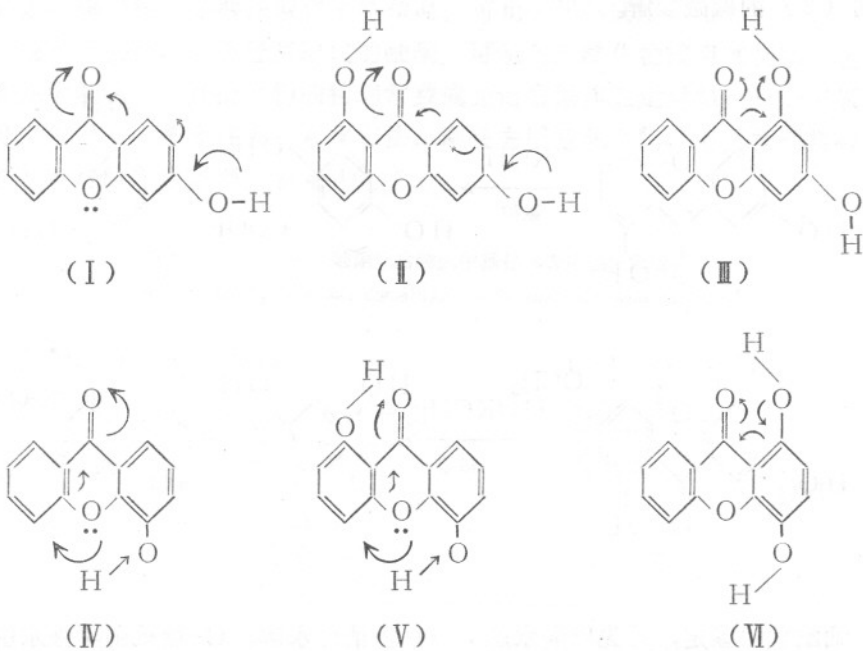
紫外光谱测定

在鉴定简单的呋酮化合物时, 紫外光谱起着重要作用, 一般呋酮化合物在紫外光谱中显示以下峰值: 230~245, 250~265, 305~330, 340~400 nm^[15]。前三个为强谱带, 第四谱带不强。紫外光谱在鉴定呋酮中的功用, 在于确定一个呋酮化合物的氧代类型有很大的价值, 多氧代的呋酮类的紫外光谱因氧代类型的不同, 产生有意义的差异。以大量实验入手, 积累了大量数据, 提供了呋酮的一般氧代类型的知识。

呋酮结构中游离羟基的定位, 紫外光谱测定中, 加入附加剂 NaOH, NaOAc, AlCl_3 或 2,6-二氯醌氯亚胺, 发生谱带变化, 根据其变化情况来确定羟基在呋酮核上的位置。

加入 NaOH 可使呋酮核上各位置上的羟基离子化, 使光谱发生变化, 如 1-羟基呋酮加入 NaOH 后第二个主要最大吸收峰强度减弱, 与其他高波长的最大吸收同时发生向红位移。3-羟基呋酮在此碱性介质中产生 345~365 nm 的谱带。2-以及 4-羟基衍生物则第四谱带吸收变弱^[16]。

羟基在 3-或 6-位, 由于对位环上羰基的存在, 可以提高其酸性, 因而可溶于 NaHCO_3 , 据此以确定其羟基的存在; 由于酸性提高, 可与较弱的碱 NaOAc 作用使此羟基离子化。但必须注意 1,3-二羟基则无酸性, 其在 NaOH 和 NaOAc 中所测光谱曲线不重迭, 其原因是 C-1 羟基将中介效应中的电子拉回。呋酮化合物中羟基在不同位置的中介效应, 见下 I—VI 式。



在 C_1 或 C_8 存在第二羟基时, 4-羟基黄酮比之3-羟基黄酮(II)系统产生有意义的变化。由此4,8-二羟基黄酮类(V)在加入NaOAc后, 比其中性溶液光谱, 发生向红位移。而1,4-羟基黄酮类(VI)的中性溶液光谱和NaOAc存在时的光谱则相重叠。这反映了黄酮类的两种类型的酸性。

1,6-二羟基黄酮(III)在加入NaOH或NaOAc时, 其紫外光谱是一致的, 而1,5-二羟基黄酮类(V), 在NaOH和NaOAc中是不同的, 说明C-5羟基在NaOAc中部分离子化了。

2-羟基黄酮类的光谱在中性和NaOAc介质中是重叠的, 而1-羟基黄酮类甚至在NaOH中也不溶解, 它们和1,8-二羟基黄酮类的紫外光谱在NaOAc中不受影响。

1-或8-羟基黄酮在加入 $AlCl_3$ 时, 因为在羰基与羟基间形成了稳定的螯合物, 黄酮类光谱峰强度减弱, 第二个主要最大吸收向红位移约20 nm, 必须记住邻位二羟基黄酮也会发生这样的光谱变化(即也会形成复合物), 但后一复合物并不稳定, 加入盐酸后即分解, 使变动后之曲线恢复到原来位置。黄酮化合物中的邻位二羟基, 可加入硼酸和NaOAc, 若观察到光谱位移, 则可确定其存在。

黄酮化合物羟基的对位无取代时, 可行Gibbs试验, 在660和700nm及710和750nm之间产生特性吸收^[17]。

黄酮类紫外光谱测定的方法与步骤与黄酮的测定法类似, 可参阅有关专著^[18]。

红外光谱

黄酮类是芳香族化合物, 其芳环特征峰在 3030 cm^{-1} 附近有 $=C-H$ 伸缩振动和 $1600-1500\text{ cm}^{-1}$ 区域的 $C=C$ 振动^[19]。并具有羰基($C=O$)振动, $C-O-C$ 振动,

若为羟基吡酮则有酚羟基振动峰。若为吡酮糖甙,则除以上母核的特征峰外,尚有糖的醇羟基振动、C-H振动、糖的C-O-C基团振动等,现举例如下:

例一、3-羟基-2-甲氧基吡酮的特征峰^[20]:

3110 cm^{-1} 为游离OH峰; 1625 cm^{-1} 为羰基峰; 1145 cm^{-1} 为C-O-C的振动峰。

例二、2-C- β -D-吡喃葡萄糖基1,3,5,6-四羟基吡酮的特征峰^[17]:

3400 cm^{-1} , 宽峰, 为糖基的OH峰; 1650, 1612, 1598 cm^{-1} , 为螯合的吡酮C=O峰; 1462, 1245, 1210~1050 cm^{-1} , 这复杂吸收带为糖的C-O-C振动; 895 cm^{-1} 糖的C₁-H振动。

核磁共振光谱的测定

核磁共振光谱在鉴定吡酮类化合物是很有用的,应用于简单吡酮化合物的鉴定时,可以断定出甲氧基的存在和数目,吡酮环上未取代的质子数目;是否有羟基存在,可以通过重水交换来确定,与元素分析及质谱数据相对照,可核实分子量及写出示性式,甚至结构式。

吡酮母核上的取代羟基有两类,螯合和非螯合羟基,螯合羟基(1位或8位羟基)质子信号在 δ 12~13,在1,8位同时有羟基时,则稍低于 δ 12;非螯合羟基的化学位移低于此值,且其值不确定。若将羟基吡酮制备成乙酰化物进行测定,则与羰基相邻的羟基(1或8位),其CH₃-CO的单峰信号出现于 δ 2.4~2.5之间,而环上其他羟基所形成的CH₃-CO单峰信号出现于 δ 2.30~2.35之间。

不同溶剂对于化合物的相互作用也不同,有些溶剂对化学位移的影响颇大,例如,苯及吡啶两种芳环溶剂与氯仿的化学位移就不相同。苯导致孤立甲氧基的溶剂位移,曾用于这些基团的定位,孤立甲氧基在苯中起了选择性的溶剂化作用,这样甲氧基的共振在苯-d₆中对比在重氢氯仿中向高磁场位移20—40赫。用溶剂位移的强度来阐明结构在黄酮化合物中已应用过^[21]。此种技术 Scheinmann等已应用于吡酮类的结构阐明。其在苯-d₆对比重氢氯仿的溶剂位移(Δ),就根据此意义确定的。

$$\Delta(\text{p.p.m.}) = \tau_{\text{C}_6\text{D}_6} - \tau_{\text{CDCl}_3}$$

吡酮C-2甲氧基质子的 Δ 值,因其他取代基的不同,变动于-0.30~0.12 p.p.m.之间, C-4甲氧基质子变动在-0.15—+0.30 p.p.m.之间, Δ 值的变动不仅与环上羰基与苯-d₆碰撞产生瞬间“络合物”有关,也与苯环有关,Dreyer用此技术阐明了四个天然产吡酮化合物的结构^[28]。

简单吡酮化合物的核磁共振谱解析,有以下经验,一氧代类型吡酮,自然界发现者有1,2和4位取代,1-位取代吡酮的核磁谱,自H-3产生耦合的低磁场信号常出现裂分为8-10 Hz的简单的三重峰,在高磁场部分包含简单的双峰对或进一步的细小裂分,这些芳香环光谱信号扩大至约1 p.p.m.。在2和4位取代的核磁谱中,低磁场信号起于H-1,因它受到相邻羰基的各向异性范围去屏蔽作用的影响,在2-OCH₃吡酮化合物中,其核磁共振谱有一个狭而对称的四重峰,其裂度为1-3 Hz,出现于 δ 7.55~7.65处,预示为间位和对位偶合,这些高磁场质子信号间隔都小,强信号的两组跨度为 ≤ 0.45 ppm。

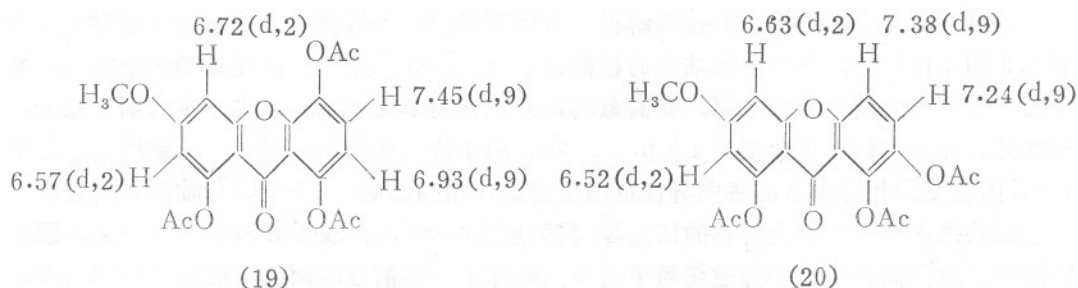
4 位取代呋酮在 δ 7.55~7.88 处有宽的四重峰, 裂分约 4 和 6 Hz, 形成 ABC 系统, 高低磁场范围的跨度增至 ≥ 0.63 ppm, 还有一些小的附加峰参入 ABC 系统, 但这并不影响对主要峰的解析。3 位取代呋酮的模型试验表明, 其低磁场峰类似于 4 位取代化合物, 但其高低磁场范围扩大至约 1 ppm。

关于三取代呋酮, 其要者为质子在 C-2 还是在 C-4, 从已知结构的呋酮和黄酮领域中试验指出, 对羟基和甲氧基取代物, 发现 H-2 比 H-4 常在较高磁场 (0.1~0.3 ppm), 其准确位置有赖于两环取代性质而定, 但在通常情况下, H-2 发现于 δ 6.3~6.5, 而 H-4 在 δ 6.5~6.8, 对鉴定简单呋酮化合物可供参考, 在区分两个异构物时是十分可靠的 [20, 22]。举例如表 5。

表 5 一些简单呋酮的 $^1\text{H-NMR}$ (δ)
Table 5 $^1\text{H-NMR}$ (δ) of some simple xanthenes

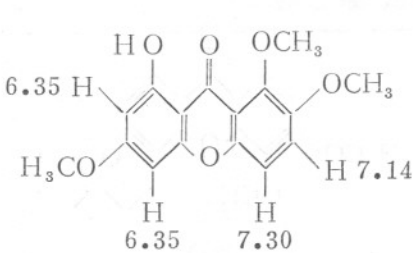
化合物	取代位置							OMe	chel. OH
	1	2	3	4	5, 6	7	8		
I	OH	6.30	OMe	6.42	7.32	OMe	7.59	3.92, 3.89	12.94
II	OH	OMe	OMe	OMe	7.37	OMe	7.57	4.09, 3.92, 3.88	12.55
III	OH	6.18	OH	OMe	7.32	OMe	7.55	3.75	12.36
IV	OMe	OMe	OMe	6.70	7.25	OMe	7.62	3.98, 3.95, 3.89, 3.88	
V	OMe	6.44	OMe	OMe	7.32	OMe	7.62	4.00, 3.98, 3.90	
VI	OMe	OH	OMe	OMe	7.33	OMe	7.66	4.12, 4.01, 3.97, 3.90	
VII	OMe	OH	OMe	6.75	7.28	OMe	7.65	3.98, 3.89	
VIII	OMe	6.32	OMe	6.48	7.22	OMe	7.70	3.92, 3.89	
IX	8.02	OMe	OH	7.50	7.72~8.52		8.72	4.24	
X	7.72	OMe	OMe	6.95	7.35~7.90		8.42	4.04, 4.04	
XI		OH	7.43~8.24				8.52		

在鉴定呋酮化合物的异构体时, $^1\text{H-NMR}$ 也起到很大作用, 如 bellidifolin (1, 5, 8-triOH, 3-OCH₃呋酮) (19) 与 swertianin (1, 7, 8-triOH-3-OCH₃呋酮) (20) 之区别, 在经乙酰化作用后, 两者都显示出 2 个邻位和 2 个间位偶合质子, 1, 3, 7, 8 位取代的邻位偶合质子信号较 1, 3, 5, 8 位取代者在较低磁场出现。

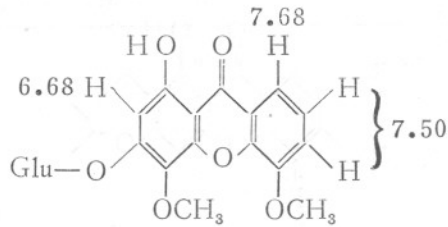


一些天然产的 C-葡萄糖基化合物, 其乙酸酯, 在 CDCl_3 中的 ^1H NMR 信号, 已由 Gentili 等作过测定, 8-C-葡萄糖基黄酮乙酸酯的 2"-O-乙酰基甲基质子的信号比对应的 6-C-葡萄糖基化合物有较高的磁场。此法用于区别 2-C 和 4-C 异构葡萄糖基呋酮也有效, 如芒果甙八乙酸酯的 2"-O-乙酰基单峰出现在 δ 1.79, 而对应的异芒果甙八乙酸酯的信号则移至较高磁场。

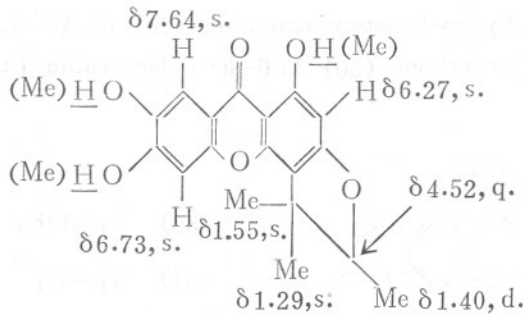
羰基邻近有一个螯合羟基时, 该侧芳环质子比相应非螯合环上芳环质子在较高磁场吸收。这是因为螯合作用促使螯合环具有较高的电子密度所致。如下例: 1, 2, 6-triOCH₃-8-OH 呋酮 (21), 3-O-葡萄糖基-4, 5-二甲氧基 1-羟基呋酮 (22), 以及 4', 5'-二氢-1, 6, 7-三羟基 4', 4', 5'-三甲基呋喃 (2', 3':3, 4) 呋酮 (23) 经甲基化后也有相似情况。



(21)

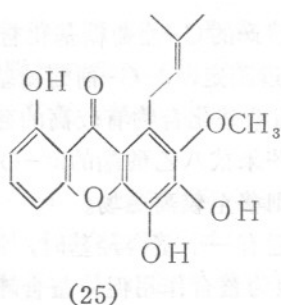
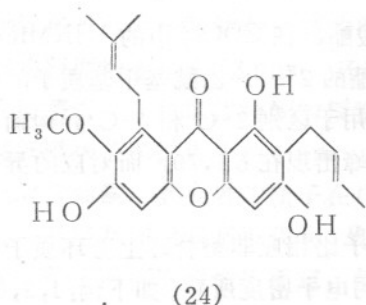


(22)

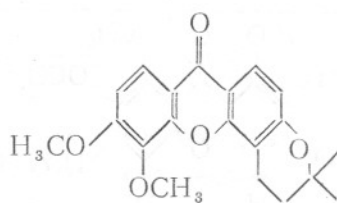
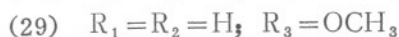
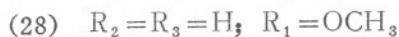
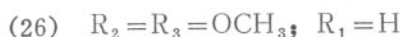
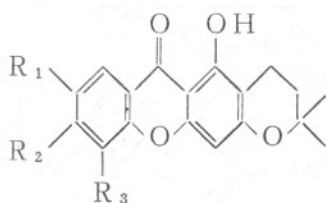


(23)

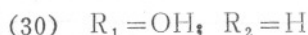
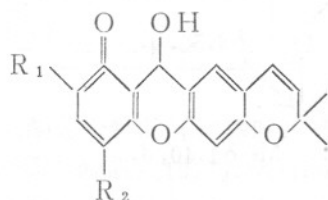
C-取代基对呋酮核上质子的化学位移的影响无关紧要, 变化限于一定平均计算值范围内, 并认为是单纯的位阻效应所致。关于连接于呋酮核上 C-取代基上的亚甲基的化学位移, 依赖于此链连接于缺乏电子位置 C-1 或 C-3 还是电子丰富的位置 (C-2), 如 mangostin (24) 和 celebixanthone (25), Scheinmann 等曾指出若呋酮羰基的对位或间位有侧链, 侧链为苯亚甲基, 如 5-烯丙基 1, 6-二羟基和 6-烯丙基 1, 5-二羟基呋酮衍生物的化学位移与上述情况相同。化合物 (24) 和 (25), C-1 或 C-8 所连接的亚甲基化学位移偏低, 由于靠近呋酮的羰基, 因各向异性效应引起较大的去屏蔽作用, 或宁可认为是静电效应所致。



Scheinmann 等还应用溶剂化效应(已如前述)的 Δ 值, 确定了化合物的直形和角形异构体 (26) 和 (27) 的 Δ 值。在相同条件下, 苯亚甲基在直形 (26) 比在角形 (27) (0.22p.p.m) 有较低的 Δ 值(0.07p.p.m)。苯亚甲基在一甲醚 dihydro-Osajaxanthone(28)



中 $\Delta=0.08$ p.p.m 和 dihydro-6-deoxyjacareubin (29) 中 $\Delta=0.09$ p.p.m.。根据以上实验数据, 确定了 Osajaxanthone (30) 和 6-deoxyjacareubin (31) 为直形吡喃酮结构[28]。



Nuclear Overhauser Effect (NOE) 效应, 也可应用于测定吡喃酮的取代基位置, 如在鸢尾吡喃酮 (10) 结构中, 照射 5-甲氧基, 4-H 可发生 NOE 变化。

^{13}C NMR 光谱鉴定吡喃酮化合物结构, Philip W. Westerman 等[23](a)曾对 36 个天然产吡喃酮衍生物作了 ^{13}C NMR 谱, 并报道了它们的化学位移, 初步提出了一些简单取代基对化学位移的影响规则, 对鉴定简单吡喃酮衍生物有一定的用处。

当吡喃酮母核被一个羟基取代后, 与该芳环羟基相连碳的化学位移值比相应的吡喃酮碳向低磁场位移 29 至 35 p.p.m.; 取代基的邻位碳向高磁场位移 9.7 至 17.9 p.p.m.; 羟基取代碳的间位带氢碳向低磁场位移 0.7 至 1.9 p.p.m.。而在 1-, 2-, 和 4-羟基吡喃酮的间位季碳取代效应是向高磁场移动 0.1 至 1.3 p.p.m. 羟基取代的对位碳向高磁场位移 6.7 至

11.2 p.p.m.。

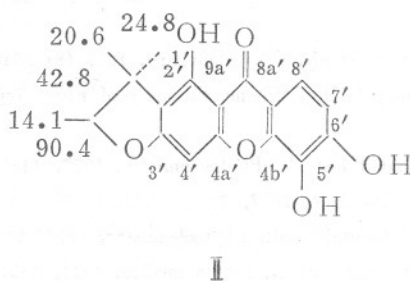
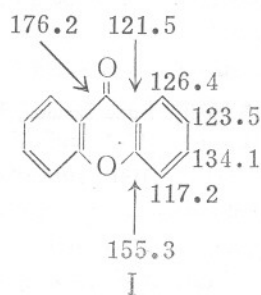
呋酮核上氢被羟基取代，导致羰基、C-9a' 和 C-8a' 的化学位移发生变化，研究这三个碳的化学位移可鉴别很多呋酮衍生物的氧代类型，1 位羟基可使呋酮羰基发生约 5 p.p.m 的低磁场位移，C-8a' 向高磁场位移 2 p.p.m.，对比 1 位甲氧基衍生物，C-9 和 C-8a' 的化学位移分别向高磁场位移 5 p.p.m 和低磁场位移 2—3 p.p.m，较远的羟基和甲氧基也影响羰基碳的化学位移，这些效应最大是 2 p.p.m 的高磁场位移。

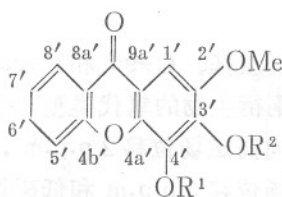
当呋酮母核的 1 或 8 位被羟基取代时，羰基碳的化学位移值提高至 δ 180—184；当 1,8 位之一被甲氧基或糖基取代时，羰基碳信号向高磁场位移约 4 p.p.m.^{[23](b)}；如 1,8 位均为甲氧基糖基取代，则羰基碳向高磁场位移约 10 p.p.m。

。表 6 举四例供参考。

表 6 四种呋酮化合物的¹³C-NMR, C-化学位移 (δ)
Table 6 ¹³C-NMR of four xanthenes, C-chemical shift (δ)

C-位次	I	IIa	IIb	IIc
C-9a'	116.1	116.3	116.7	111.6
C-1'	165.0	100.4	95.5	99.8
C-2'	102.7	149.5	149.8	146.7
C-3'	157.8	147.7	142.1	149.1
C-4'	89.3	140.9	139.5	135.0
C-4a'	157.2	144.8	141.6	146.1
C-4b'	146.1	154.9	155.3	155.1
C-5'	132.4	117.6	118.0	117.8
C-6'	151.7	134.3	134.6	134.0
C-7'	113.1	123.7	123.8	123.7
C-8'	115.9	125.3	125.7	125.6
C-8a'	113.1	120.2	120.4	120.7
C=O	180.1	174.3	174.5	174.1
MeO-2'		55.8	55.7	55.8
MeO-3'		60.6	60.5	
MeO-4'		61.2		60.8





Ⅲa $R^1 = R^2 = \text{Me}$

Ⅲb $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{Me}$

Ⅲc $R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{H}$

质谱测定

简单呋酮化合物的质谱, 给出明显的分子离子峰, 而在 O-糖甙的质谱中, 有时没有可辨认的分子离子峰, 但常常会出现甙元的离子峰, 以及糖基部分进一步断裂的有意义的碎片, 这是有助于结构分析的。

碳基附近有甲氧基取代的呋酮及其有关化合物, 失去 OH, H_2O 和 CHO 后成为有意义的碎片离子。

总之, 呋酮类化合物的结构鉴定, 依赖于化学以及紫外光谱, 红外光谱, 核磁共振谱, 质谱的联合运用, 而在光谱中紫外红外光谱显得更为重要。

药理及应用

早期发现的芒果甙有中枢兴奋作用, 利胆、强心作用, 以及增强吗啡的镇痛作用^[24]。1, 3, 5, 8- 及 1, 3, 7, 8-四氧代型呋酮及其葡萄糖-O-甙, 对中枢神经系统有抑制作用, 在用药初期表现暂时性活动过多, 随之转入深度抑制, 并可增强己巴比妥的睡眠时间, 同时具有抗惊厥作用^[25]。1, 2, 3, 4, 6, 8 六氧代类型呋酮及其葡萄糖 O-甙有抑制结核杆菌的作用^[26]。3, 6, 8 三羟基-1-甲基呋酮为有效的抗菌物质, 其最小抑制浓度对魏氏梭状芽胞杆菌为 25 ppm^[27]。小鼠和大鼠体内实验表明, 呋酮 O-糖甙及其有关化合物具有抑制中枢神经系统和抗精神病作用。故民间将含有此类成分的对生穿心草的根浸煮对肝脏疾患作轻泻剂, 利尿剂, 治疗结核病; 地上部分主要用于治疗精神紊乱、癫痫、神经衰弱等疾患是有根据的。

参考文献

- [1] I. Carpenter et al., *Phytochemistry*, 1969 (8) 2013.
- [2] R. Darnley Gibbs, "Chemotaxonomy of Flowering Plants" Montreal and London, Vol. I, P 690, 1974.
- [3] Hostettman K. et al., *Phytochemistry*, 1977, (16) 821.
- [4] *Helv. Chim. Acta*, 1977, 60 (1) 262.
- [5] Shibnath Ghosai et al., *Phytochemistry*, 1975, (14) 2671.
- [6] M. Israr kham. et al., *Planta medica*, 1977, (32) 280.

- [7] 杨雁宾、周俊：金不换化学成分研究 药学报, 15(10), 633, (1980).
- [8] 林启寿：中草药成分化学 科学出版社, p. 263, 1977.
- [9] F. M. Dean. et al., "Naturally Occurring Oxygen Ring Compounds", London, P. 266, 1963.
- [10] M. Hasegawa; Zikken kagaku koza Vol. 22 ed. by the Chemical Society of Japan, Maruzen Co. Ltd. Tokyo, p. 291, 1958.
- [11] M. Komatsu Chem. Pharm. Bull. 1969, 17 (1) 155.
- [12] 山口一孝：植物成分分析法, 南江堂, 东京, 日本, 1958, 上卷, p. 113, 182.
- [13] P. Rivaille et al, Phytochemistry, 1969, (8) 1533.
- [14] Shihnath Ghosal et al., Phytochemistry, 1978, (17) 2119.
- [15] J. B. Harborne, Phytochemical Methods London, p. 80, 1973.
- [16] D. DE, Barros Corrêa, Phytochemistry, 1970, (9) 447.
- [17] M. Afzal et al., Heterocycles, 1979, 12 (2) 269.
- [18] Mabry T. J. The Systematic Identification of Flavonoids 1970.
- [19] L. J. 贝拉米著 (黄维垣、聂崇实译)：复杂分子的红外光谱 科学出版社, p. 73, 1975.
- [20] H. D. Locksley et al., Phytochemistry, 1971, (10) 3179.
- [21] 梁晓天：核磁共振 (高分辨氢谱的解析和应用) 科学出版社, p. 155, 1976.
- [22] G. H. Stout et al., Tetrahedron, 1969, (25) 1961.
- [23] (a) Philip W. Westerman et al., Organic Magnetic Resonance, 1977, 9 (11) 631.
(b) João F. et al., Phytochemistry, 1977, (16) 735.
- [24] J. Pharm. Sci. 1972, (61) 1839.
- [25] S. Ghosal. et al., J. Pharm. Sci. 1973, (62) 926.
- [26] S. Ghosal. et al., J. Pharm. Sci. 1978, (67) 721.
- [27] Douglas Broadbent et al., Phytochemistry, 1975, (14) 2082.
- [28] M. Afzal. et al., Heterocycles, 1979, 12 (3) 421.
- [29] O. R. Gottlieb. et al., Phytochemistry, 1970, (9) 2537.
- [30] R. A. Finnegan. et al., Tetrahedron letters, 1966, 6089.
- [31] C. A. 72:31540s
- [32] Y. L. Chow and H. H. Quon., Phytochemistry, 1968, (7) 1871.
- [33] O. R. Gottlieb. et al., Phytochemistry, 1970, (9) 453.
- [34] S. P. Gunasekera et al., J. Chem. Soc. Perkin I, 1975, 2447.
- [35] C. A. 70:28855t.
- [36] J. Chem. Soc. Perkin I, 1977, 7, 740.
- [37] R. Somnathan et al., J. Chem. Soc. Perkin I, 1972, 1935.
- [38] B. Jackson et al., J. Chem. Soc. (c), 1968, 2579.
- [39] Phytochemistry, 1975, (14) 265.
- [40] S. Ghosal et al., Phytochemistry, 1976, (15) 1041.
- [41] R. K. Choudhuri and S. Ghosal, Phytochemistry, 1971, (10) 2425.
- [42] G. A. L. Ferreira et al., Phytochemistry, 1972, (11) 1512.
- [43] J. E. Atkinson et al., Tetrahedron, 1969 (24) 1507.
- [44] G. H. Stout et al., Phytochemistry, 1969 (8) 2417.
- [45] Aust. J. Chem. 1978, 31 (1) 145.
- [46] Phytochemistry, 1975, 14 (1) 287.
- [47] G. H. Stout. et al., Tetrahedron, 1969 25) 1947.
- [48] M. Dahanayke et al., J. Chem. Soc. Perkin I, 1974, 2510,
- [49] Phytochemistry, 1977, (16) 1614,

- [50] G. H. Stout et al., *Tetrahedron*, 1969, (25) 1961.
- [51] K. R. Markham, *Tetrahedron*, 1965, (21) 3687.
- [52] T. R. Govindachari et al., *Indian J. Chem.* 1971, (9) 772.
- [53] A. A. Lins Mesquita et al., *Phytochemistry*, 1975, (14) 803.
- [54] S. Ghosal et al., *Phytochemistry*, 1975, (14) 1393.
- [55] Yukugaku Zasshi 1969, 89 (3) 410.
- [56] V. V. S. Murti et al., *Phytochemistry*, 1972, (11) 2089.
- [57] S. Ghosal and R. K. Choudhuri, *J. Pharm. Sci.*, 1975, (64) 888.
- [58] *J. Pharm. Sci.*, 1973, (62) 137.
- [59] *Phytochemistry*, 1971, (10) 2431.
- [60] *Phytochemistry*, 1970, (9) 450.
- [61] V. Kumar. et al., *Phytochemistry*, 1976, (15) 2016.
- [62] K. Yamguchi, *Spectral Data of Natural Product Vol. I*, P. 112, 1970.
- [63] *Phytochemistry*, 1978, (17) 1440.
- [64] *Phytochemistry*, 1965, (4) 761.
- [65] J. P. Chapelle, *Planta Med.*, 1974, (26) 301.
- [66] *Phytochemistry*, 1976, (15) 1799.
- [67] S. Ghosal et al., *Phytochemistry*, 1973, (12) 2035.
- [68] *Tetrahedron*, 1967, (23) 243.
- [69] A. Sarada et al., *Leather Sci. (Madras)* 1973, 20 (4) 132.
- [70] M. Kaldas et al., *Helv. Chim. Acta*, 1974, 57 (8) 2557.
- [71] *An. Acad. Brasil. Cienc.* 1970, 42, 133.
- [72] R. Alves De Lima et al., *Phytochemistry*, 1972, (11) 2307.
- [73] S. Ghosal et al., *J. Pharm. Sci.* 1975, (64) 80.
- [74] A. V. Rama Rao et al., *Phytochemistry*, 1974, (13) 1241.
- [75] *Phytochemistry*, 1977, (16) 1616.
- [76] S. Ahmad. et al. *Phytochemistry*, 1973, (12) 2542.
- [77] D. L. Dreyer, *Tetrahedron*, 1969, (25) 4415.
- [78] *Symp. Phytochem. Proc. meeting Univ. Hongkong* 1961, 169—70 (Pub. 1964)
- [79] S. Ghosal et al., *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1974, 2538.
- [80] *Lloydia* 1977, 40 (4) 344.
- [81] *J. Indian Chem. Soc.* 1971 (48) 590.
- [82] *Ind. J. Chem.* 1973, (11) 518.
- [83] *J. Chem. Soc. (c)* 1970, (9) 1175.
- [84] *Chem. Comm.* 1968, 211.
- [85] P. Yates and H. B. Bhat, *Canad. J. Chem.* 1968 (46) 3770.
- [86] *Ind. J. Chem.* 1971, 505.
- [87] *Aust. J. Chem.* 1970, 2541.
- [88] T. R. Govindachar et al., *Tetrahedron*, 1971, (27) 3919.
- [89] *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1975 (6) 543.
- [90] C. G. Karanjaonkar et al., *Tetrahedron, letters*, 1966, 687.
- [91] G. H. Stout et al., *Tetrahedron*, 1963, (19) 667.
- [92] H. D. Locksley et al., *J. Chem. Soc. (c)*, 1966, 2265.
- [93] O. R. Gottlieb et al., *Tetrahedron*, 1968, (24) 1601.
- [94] B. Jackson et al., *Tetrahedron*, 1968, (24) 3059.

- [95] J. Chem. Soc. 1967, 871.
[96] J. Chem. Soc. 1972, (61) 1831.
[97] J. Chem. Soc. 1962, 4179.
[98] G. D. Manners et al., Tetrahedron, 1976 (32) 543.
[99] Phytochemistry, 1970, 1153.
[100] H. D. Locksley et al. J. Chem. Soc. (c) 1966, 2186.
[101] J. Chem. Soc. 1971, 1332.
[102] C. A. 67: 64003u
[103] F. E. King et al., J. Chem. Soc. 1953, 3932.
[104] M. L. Wolfson et al., J. Org. Chem. 1964, (29) 692.
[105] S. J. Gabriel and O. R. Gottlieb, Phytochemistry, 1972, (11) 3035.
[106] R. B. Fiho et al., Phytochemistry, 1973 (12) 947.
[107] S. P. Gunasekera et al., J. Chem. Soc. Perkin I, 1975, 1539.
[108] J. Chem. Soc. (c) 1970, (9) 1285.
[109] Bull. Soc. Chim. Fr. 1964, 376.
[110] Chem. Comm. 1971, 423.
[111] J. Biochem. 1953 (40) 451.
[112] J. Chem. Soc. 1960, 4628.
[113] J. Biochem. 1936 (30) 1303.
[114] Bull. Chem. Soc. Jap. 1942, (17) 202.
[115] Pharmazie. 1977, 32 (12), 803.
[116] Plant Foods Hum. Nutr. 1974, 24 (1—2) 199.
[117] Acta Chem. Scand. 1968, 1698.
[118] Aust. J. Chem. 1978, 31 (1) 145.
[119] Chem. Comm. 1971, 111.
[120] Tetrahedron 1965, 1417.
[121] Tetrahedron letters, 1965, 2031.
[122] Can. J. Chem. 1976, 54 (11), 1703.
[123] Canonica L. et al., Gazz. Chim. Ital. 1955, 85, 1007.
[124] Inouye H. et al., Yakugaku Zasshi 1971, 91, 1022.
[125] Tomimori I et al., Yakugaku Zasshi 1973, 93, 442.
[126] Hostettmann, K. et al., Helv. Chim. Acta 1974, 57, 294.
[127] " " 1976, 59, 2592.
[128] " " 1974, 57, 1156.
[129] Carbonnier, et al., Travaux lab. de la Jaysinia 1972, 4, 169.
[130] Hostettmann, K. et al., Helv. Chim. Acta 1976, 59, 1584.
[131] Kaldas, M. et al., Helv. Chim. Acta 1975, 58, 2188.
[132] Helv. Chim. Acta 1977, 60 (1) 262.
[133] J. Chem. Soc. Perkin I, 1977, (14) 1591.
[134] J. Pharm. Sci., 1978, 67 (1) 55.
[135] Goetz. Michel. et al., Helv. Chim. Acta 1978, 61 (5) 1549.
[136] Helv. Chim. Acta 1977, 60 (6) 2104.
[137] Khim. Priir Soedin, 1974, (4), 535 (Russ)